

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 33/00

H05B 33/14 C09K 11/06

C09K 11/08



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00120411.4

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1156920C

[22] 申请日 2000.7.7 [21] 申请号 00120411.4

[30] 优先权

[32] 1999. 7. 8 [33] US [31] 09/349,345

[71] 专利权人 国际商业机器公司

地址 美国纽约

[72] 发明人 K·昌德罗迪斯 D·B·米特兹

审查员 高 伟

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

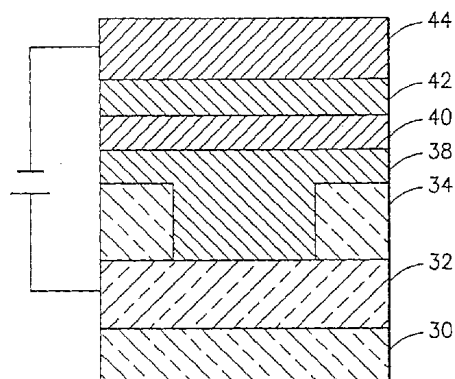
代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 6 页

[54] 发明名称 含染料的有机 - 无机杂化物材料作为发射层的电致发光器件

[57] 摘要

本发明涉及包括阳极，阴极和发射层的电致发光器件。发射层包括自我组合型有机 - 无机杂化物材料，该材料含有有机组分和无机组分。有机组分包括在可见光范围内发荧光的染料。还有，光学惰性组分可替换一部分的有机染料组分以增加荧光。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 电致发光器件，包括阳极、阴极和发射层，其中发射层设置在阳极和阴极之间并包括一种包含有机组分和无机组分的自我组合型有机-无机杂化物材料，其中有机组分包括染料组分。

2. 权利要求1的电致发光器件，其中有机-无机杂化物材料具有由金属卤化物框架组成的无机组分。

3. 权利要求1的电致发光器件，其中有机-无机杂化物材料是钙钛矿型结构。

4. 权利要求1的电致发光器件，其中染料组分在可见光区域中发荧光。

5. 权利要求3的电致发光器件，其中钙钛矿型结构具有以下通式： $(\text{RNH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{M}_n\text{X}_{3n+1}$ ，其中R是有机基；M是二价金属，X是卤素和n是1或1以上。

6. 权利要求3的电致发光器件：其中钙钛矿型结构具有以下通式： $(\text{NH}_3\text{-R-NH}_3)(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{M}_n\text{X}_{3n+1}$ ：其中R是有机基；M是二价金属；X是卤素和n是1或1以上。

7. 权利要求4的电致发光器件，其中染料组分选自二苯乙炔，噻吨酮，香豆素，二萘嵌苯，氧二氮茂，多烯，低聚噻吩，低聚苯，苯撑亚乙烯基，噻吩亚乙烯基和它们的混合物的衍生物。

8. 权利要求4的电致发光器件，其中染料组分是5,5'''-双(氨基乙基)-2,2':5',2'':5'',2'''-四联噻吩。

9. 权利要求1的电致发光器件，其中有机组分还包括光学惰性组分。

10. 权利要求9的电致发光器件，其中有机-无机杂化物材料具有由金属卤化物框架组成的无机组分。

11. 权利要求9的电致发光器件，其中有机-无机杂化物材料是钙钛矿型结构。

12. 权利要求9的电致发光器件，其中染料组分在可见光区域中发

荧光。

13. 权利要求 11 的电致发光器件，其中钙钛矿型结构具有以下通式： $(\text{RNH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{M}_n\text{X}_{3n+1}$ ，其中 R 是有机基；M 是二价金属，X 是卤素和 n 是 1 或 1 以上。

14. 权利要求 11 的电致发光器件，其中钙钛矿型结构具有以下通式： $(\text{NH}_3-\text{R}-\text{NH}_3)(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{M}_n\text{X}_{3n+1}$ ；其中 R 是有机基；M 是二价金属；X 是卤素和 n 是 1 或 1 以上。

15. 权利要求 12 的电致发光器件，其中染料组分选自二苯乙炔，噻吨酮，香豆素，二萘嵌苯，氧二氮茂，多烯，低聚噻吩，低聚苯，苯撑亚乙烯基，噻吩亚乙烯基和它们的混合物的衍生物。

16. 权利要求 12 的电致发光器件，其中染料组分是 5,5'''-双(氨基乙基)-2,2':5',2'':5'',2'''-四联噻吩。

17. 权利要求 9 的电致发光器件，其中染料组分占全部有机组分的大于 0% 但小于 10%。

18. 权利要求 9 的电致发光器件，其中染料组分占全部有机组分的大于 0% 但小于 5%。

19. 权利要求 9 的电致发光器件，其中惰性组分选自 1,6-双(5'-(2''-氨基乙基)-2'-噻吩基)己烷，苯乙胺，丁基二胺类，其它烷基胺，和二苯乙炔，噻吨酮，香豆素，二萘嵌苯，氧二氮茂，多烯，低聚噻吩，低聚苯，苯撑亚乙烯基，噻吩亚乙烯基的改性染料分子衍生物。

20. 权利要求 19 的电致发光器件，其中所述改性染料分子衍生物为改性非共轭染料分子衍生物。

含染料的有机-无机杂化物材料作为 发射层的电致发光器件

技术领域

本发明涉及有机发光二极管的领域。更具体地说，本发明涉及一种电致发光器件。

背景技术

在有机发光二极管(OLED)作为平板显示器的电致发光器件的领域中有着十分重要的发展前景。OLED可用于平板显示器所必须满足的要求是：(1)高亮度(100 cd/m^2 ，对于户内使用)，(2)满意的色彩饱和度，(3)高效率(这牵涉到低操作电压(低于约15V)和电流，和(4)长的使用寿命(大于约50,000小时)。

许多这些要求不能满足，因为大多数电致发光性有机材料有差的电传导性能。例如，这些材料的电荷传导要求在3-5 MV/cm范围内的电场。这些高电场提高功率需要量和减少了装置的寿命(例如，通过电迁移)。还有，将电子和空穴两者通过该装置的传输加以平衡的困难常常导致降低的效率。

平板显示器的最新进展带来了用于电致发光器件的有机-无机膜的发展。在这些装置中，当电流输送至膜中时有机-无机复合物的薄膜会发射出可见光。当从激发态过渡到基态时，将在有机化合物的特征波长处发射出光。

授权于Tokito等人的美国专利 No. 5,783,292(Tokito)公开了含有无机和有机化合物的混合物的有机-无机电致发光器件。有机-无机混合物通过真空沉积形成薄膜的方法被沉积在基材上。无机-有机薄膜能够在电致发光器件中用于空穴传输，电子传输和/或发射层。

对于使用在Tokito的专利中公开的有机-无机混合物作为发射层存在着许多问题。例如，可使用宽带隙的绝缘无机材料，如金属氟化物，

金属氧化物和金属硫族化物，其中有机化合物是随意无序分散的。这些绝缘的无机材料阻止电荷传导至有机化合物，导致有更高的功率需要量和更低强度的荧光。还有，有机化合物随意无序地分散在无机化合物中。因此，能够在薄膜中形成单个的有机分子或一簇分子。有机分子的随意无序定向和集簇提高了荧光的可变性和抑制了电荷传输。电荷传导问题能够通过使用非常薄的发射层(低于 500 埃)来解决，然而，这要求采取非常麻烦的控制层状沉积的措施和因此使装置更趋向于产生缺陷如短路和电击穿。而且，在 Tokito 专利中用于沉积有机-无机薄膜的高真空沉积方法对于大批量生产来说是成本非常高的。

本发明的目的是提供了含有不是随意无序的，而是自身取向成可预见的排列的有机-无机发射层的电致发光器件。这减少了荧光的可变性和增加了在无机和有机组分之间的电荷传导。结果获得了更低的功率需求，减少的装置损耗，和更大强度的荧光。同时，能够沉积出厚膜层，得到了不易短路和电击穿的装置。

本发明再一目的是提供一种含有有机-无机材料的电致发光器件，前者能够通过简单和不昂贵的方法容易地沉积在基材上。

发明内容

本发明提供了一种电致发光器件，包括阳极、阴极和发射层，其中发射层设置在阳极和阴极之间并包括一种包含有机组分和无机组分的自我组合型有机-无机杂化物材料，其中有机组分包括染料组分。还有，光学惰性组分能够替换一部分的有机染料组分，得到了一种比完全填充有机染料的杂化物材料有更高强度荧光的有机-无机杂化物材料。

附图说明

图 1 说明了基于三维钙钛矿型结构 ABX_3 的有机-无机杂化物材料的一个实例。

图 2 说明了具有以下通式的优选钙钛矿型结构：
 $(RNH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}M_nX_{3n+1}$ 。

图 3 说明了具有以下通式的优选钙钛矿型结构：
 $(NH_3-R-NH_3)(CH_3NH_3)_{n-1}M_nX_{3n+1}$ ，其中 $n=1$ 。

图 4a 是电致发光器件的截面视图。

图 4b 是电致发光器件的底视图。

图 5a 是对于具有式 (AEQT)PbBr₄ 的钙钛矿型发射器层的装置的电致发光/驱动电压关系的曲线图。

图 5b 是对于具有式 (AEQT)PbBr₄ 的钙钛矿型发射器层的装置的电流/驱动电压关系的曲线图。

图 5c 是对于具有式 (AEQT)PbBr₄ 的钙钛矿型发射器层的装置的电致发光光谱图。

图 6 是具有结构式 AEQT_xAETH_{1-x}PbBr₄ 的材料的光致发光量子产率/染料浓度的曲线图。

具体实施方式

本发明包括阳极，阴极和发射层的电致发光器件。发射层包括含有在可见光范围内发荧光的染料的一种有机-无机杂化物材料。

本发明的发射层结合了无机结晶材料与有机材料的优点。包括染料的有机组分用作发射器中心组分和也有利于该材料自我组合成一种晶体状结构。无机组分形成了延伸的一、二-或三维网络，它可以是金属的，半导电的或绝缘的。还有，无机组分增强了分子复合物的热稳定性。对于半导电的无机框架，与无机网络有关的激子可转移至有机染料中，提高它的发光率，尤其当这种染料专门用来在激子的波长范围内吸收时。

本发明的杂化物材料解决了许多与现有技术有机-无机膜相关的问题。本发明的无机组分能够由较低带隙的材料制成，它们增强电荷传导和因此能够使得有较低的操作电场。较低的操作电场提高工作寿命和减少了费用。高电导率也意味着本发明的有机-无机膜能够制得更厚，从而生产出不易短路和电击穿的装置。另外，能够使用更高带隙的无机组分，它通过选择性地阻断载流子而提高电荷的再结合机会。还有，本发明的有机-无机膜能够通过用较低费用的方法沉积而成，如旋转涂敷或单一源烧蚀法，这归因于材料的自我组合性质。

就本发明而言，有机-无机杂化物材料是指由以下组分组成的材料：以分子水平相互混合的有机组分和无机组分，和 (i) 其中该材料的特征在

于各无机组分与各有机组分有基本固定的比率；和(ii)其中有机和无机两组分表现出一种力，使得相互之间自我组合成可预见的排列。

有机-无机杂化物材料的一个实例采取有机-无机钙钛矿型结构的形式。层状钙钛矿天然地形成了量子阱 (quantum well) 的结构，其中角共享型金属卤化物八面体的二维半导体层和有机层交替堆叠。

为了制备有机-无机杂化物材料，旋转涂布技术是合适的，因为许多有机-无机钙钛矿可溶于普通的含水的溶剂或有机溶剂。通过使用这种方法，获得了高质量，高取向，层状的钙钛矿薄膜。真空蒸发技术也已经用来生长这些层状钙钛矿的膜。待审查美国专利申请序列号 No. 09/192,130，标题“用于沉积物有机-无机杂化物膜的单一源热烧蚀方法”；和美国专利 5,871,579，标题“用于制备有机-无机钙钛矿薄膜的两步浸渍技术”；两者均转让给本申请的受让人，两方法据说是有机-无机杂化物材料的另一种沉积方法。上述文献的公开内容被引入本文供参考。

图 1 说明了基于三维钙钛矿型结构 ABX_3 的有机-无机杂化物材料 10 的一个实例。钙钛矿结构包括共角的 BX_6 八面体 12。各八面体 12 由顶点处的六个 X 阴离子和在中心的一个 B 阳离子确定(参见结晶示意图 18)。A 阳离子位于八面体 12 之间的大空隙内。

基于三维钙钛矿结构的层状无机复合物能够具体化为沿着钙钛矿的 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 平面采取 n 层厚，截取 (cut)，(n=1 至无限) 的形式。在有机-无机杂化物材料中，钙钛矿片的阴离子、无机的 BX_6 八面体是通过构成交替层和/或位于 A 阳离子空隙位中的阳离子、有机的分子 20 来实现电荷平衡。这些材料的实例包括 B = 14 族 (IV A)，过渡金属，和稀土元素，X=卤素 (氯，Br，或 I)，和 A = 有机铵或二铵阳离子。在本发明中，有机铵或二铵阳离子含有在可见光范围发荧光的染料衍生物。

无机钙钛矿片 12 和有机层 20 是通过强烈的离子键和氢键来结合在一起的。离子键要求有机-无机复合物具有特定的化学计量和有机分子位于明确的结晶位置。有机和无机层之间的结合引起这些杂化物材料作为局部有序的或结晶性的、薄的膜沉积下来或作为单晶生长。

在这些层状钙钛矿复合物中，以较大的结合能(>300 meV)和振子强度观察到了在结构体的无机组分中激子的形成。有益的物理性能如强室温光致发光，三次谐波的产生，和电磁声子吸收是由这些激子引起的。强的光致发光型和通过引入不同金属或卤素原子调整波长的能力使得钙钛矿型材料作为发射器材料具有大的吸引力。

图 2 中显示的优选钙钛矿材料具有以下通式： $(\text{RNH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{M}_n\text{X}_{3n+1}$ ，其中 R 是有机基；M 是二价金属，X 是卤素和 n 是 1 或 1 以上。金属原子 1 是采取八面体配位的二价金属。有机组分 6 是由两个组分组成：铵阳离子 4 和有机基 3。铵阳离子 4 以氢键结合于无机卤素 2，有机基 3 延伸到各层之间的空间中并借助于范德华作用力将结构保持在一起。

图 3 中所示的另一种优选的钙钛矿型结构具有通式 $(\text{NH}_3\text{-R-NH}_3)(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{M}_n\text{X}_{3n+1}$ ，其中 n=1 和 R 如以上所述。在这种情况下，有机组分 6 具有结合于无机卤素 2 的两个铵阳离子 4。

有机组分优选是在可见光范围发荧光的染料的衍生物。优选的染料的实例是二苯乙炔，噻吨酮，香豆素，二萘嵌苯，氧二氮茂，多烯，低聚噻吩，低聚苯，苯撑亚乙烯基，噻吩亚乙烯基和它们的混合物。更优选的有机染料组分是 5, 5'''-双(氨基乙基)-2, 2': 5', 2''':5'', 2'''-四联噻吩(quarterthiophene) (AEQT)。

除了改变有机组分外，还能够对无机组分进行各种改性。金属和卤素原子的合理选择将改变激子的位置，它们能够调整到光谱的不同区域。例如，对于结构式 $(\text{RNH}_3)_2\text{PbX}_4$ ，(R=烷基)的钙钛矿，当 X 分别是氯，Br 和 I 时激子位于 332, 405 和 504 nm 处。为获得从染料发射的最佳荧光，选择有机染料组分使之在激子所处的能量范围或在更低的能量下吸收。

同样，无机片材厚度的变化能够改变膜的电导性。例如，对于 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Sn}_n\text{I}_{3n+1}$ 钙钛矿家族，随着片材厚度. n. 的增加，室温电阻率下降，当 n 高于 3 时甚至得到金属属性。

在本发明的另一个实施方案中，有机-无机杂化物材料中一部分有机染料组分用光学惰性材料组分替换。光学惰性组分是在可见光区域内不发荧光或不吸收的一种组分。光学惰性材料组分的引入实际上增加了荧光，因为一些染料在高浓度下自身淬灭。染料浓度应该低于 70 摩尔%，

优选低于 50 摩尔%，更优选低于 20 摩尔%，然而更优选低于 10 摩尔%和甚至更优选低于 5 摩尔%，基于有机-无机杂化物材料中全部有机组分。可使用任何合适的光学惰性材料，只要它结合于无机组分而保护杂化物材料的可预见性质。优选的光学惰性材料是 1,6-双(5'-(2''-氨基乙基)-2'-噻吩基)己烷(AETH)，苯乙胺(PEA)，丁基二胺(BDA)，或其它烷基胺。还有，其它惰性分子能够通过将染料分子加以改性来制备，以使它们不发射光。这能够通过例如打破共轭(即打破交替双键(或叁键)和单键的顺序)来完成。因此，优选的光学惰性材料还可以是二苯乙炔，噻吨酮，香豆素，二萘嵌苯，氧二氮茂，多烯，低聚噻吩，低聚苯，苯撑亚乙烯基，噻吩亚乙烯基的改性染料分子衍生物，并且，所述改性染料分子衍生物可以是改性非共轭染料分子衍生物。

前面所述的无机-有机杂化物材料可用于电致发光器件。典型的电致发光器件示于图 4 中。透明电极 32 被沉积在光学上平滑和透明的板 30 上。透明阳极的厚度典型地是大约 1000 - 2000 埃和并由任何合适的透明阳极材料如氧化铟锡，氧化铟锌，或有机材料如聚苯胺组成。

沉积了绝缘材料 34，如二氧化硅，为的是在透明阳极 32 的顶部上限定出装置区域 36。使用任何合适的方法，以大约 200 - 4000 埃的厚度沉积了包括本发明的有机-无机杂化物材料的发射层 38。材料在约 180°C 下退火大约 10 分钟。以约 100 - 500 埃的厚度在发射层的表面上沉积了一层薄的电子传输材料 40。任何合适的材料能用作电子传输材料 40，如氧二氮茂，三唑，双苯并咪唑并(2,1-a:2',1'-a')蒽(2,1,9-def : 6,5,10-d'e'f')二异喹啉-10,21-二酮(PTCBI)等的衍生物。该装置是以大约 300 - 3000 埃的厚度沉积阴极 42 而制成。任何合适的阴极材料 42 可使用，如低逸出功金属(镁，Ca，In 等。)和它们的混合物。

用于防止氧化可将惰性导电材料 44 如金或银用于包封阴极 42。

实施例 1

使用式(AEQT)PbBr₄ 的钙钛矿结构作为发射层来制备电致发光器件。透明阳极是由蒸发到平滑石英晶体基材的表面的 1500 埃厚的氧化铟锡层组成。由接触式掩蔽板限定装置区域来蒸发 1200-埃厚度的二氧化硅层。使用单一源热烧蚀方法以 400 埃的厚度沉积出钙钛矿型发射层。

接着,以 300 埃的厚度热沉积了 OXD7(1,3-双((4-叔丁基苯基)-1,3,4-氧杂二唑基)苯撑)的薄电子传输层。沉积了由镁-银合金(25:1)组成的低逸出功阴极并包封了 1200 埃的纯银层。

当对该装置施加电压时,在正常光照条件下和在室温下观察了绿色荧光。该装置的表征数据示于图 5 中。虽然该装置不是最佳化,但是它显示出非常低的驱动电压(低于 5V)。光谱 5c 非常类似于由具有式(AEQT)HBr 的有机盐所显示出的光致发光光谱表明了光是从有机组分中发射出来的且基本上没有从无机组分发射出来。

还有,还使用以上工序制备了 800 埃厚的发射器装置。操作起来非常类似于 400-埃厚度发射器装置,仅仅在操作电压上稍微提高了约 1V。这表明有良好的电荷传导型,即使发射器层厚度翻一倍。

该装置在室温下的成功操作说明了获得从有机-无机杂化物材料的有机组分中发射出的光的原理。

实施例 2

为了考察用光学惰性材料替换一部分染料组分的措施,由热烧蚀法制备有不同比例的两种有机组分的膜。有机染料组分是 AEQT 和光学惰性材料是 AETH 或双(5'-(2"-氨基乙基)-2'-噻吩基)己烷。膜材料具有通式 $AEQT_xAETH_{1-x}PbBr_4$ 。光致发光量子产率/染料浓度关系的测量结果示于图 6 中。数据表明,随着染料相对于惰性材料的量下降,量子产率将提高。当染料的浓度是大约 2 摩尔%时测量到了最高的产率。该染料掺杂的杂化物在 OLED 中的引入预期可提高装置的效率。

应该指出的是,前面的叙述仅仅是为了说明本发明。在没有偏离本发明范围的前提下,本技术领域那些熟练人员将能够设计出各种变型和改进。

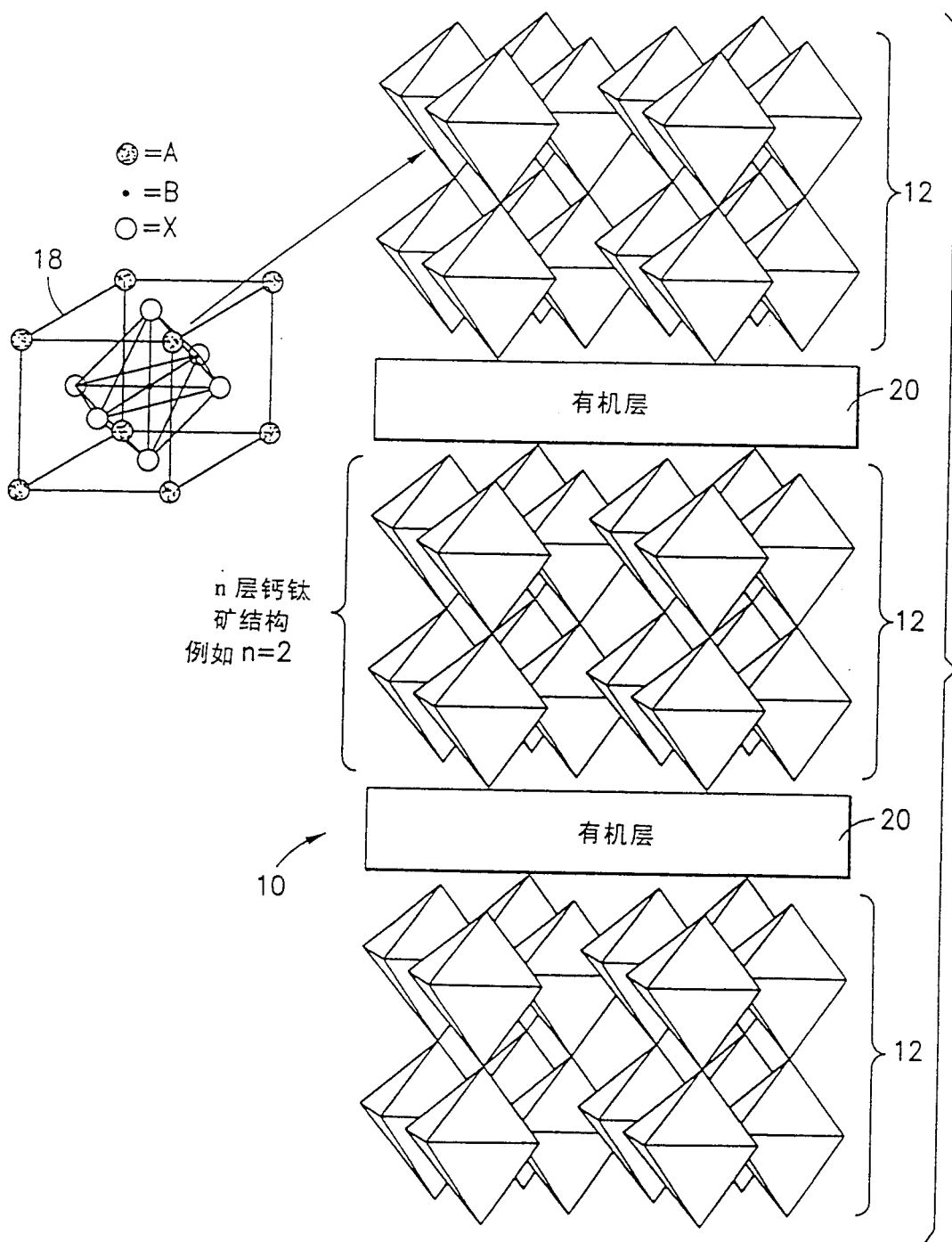


图 1

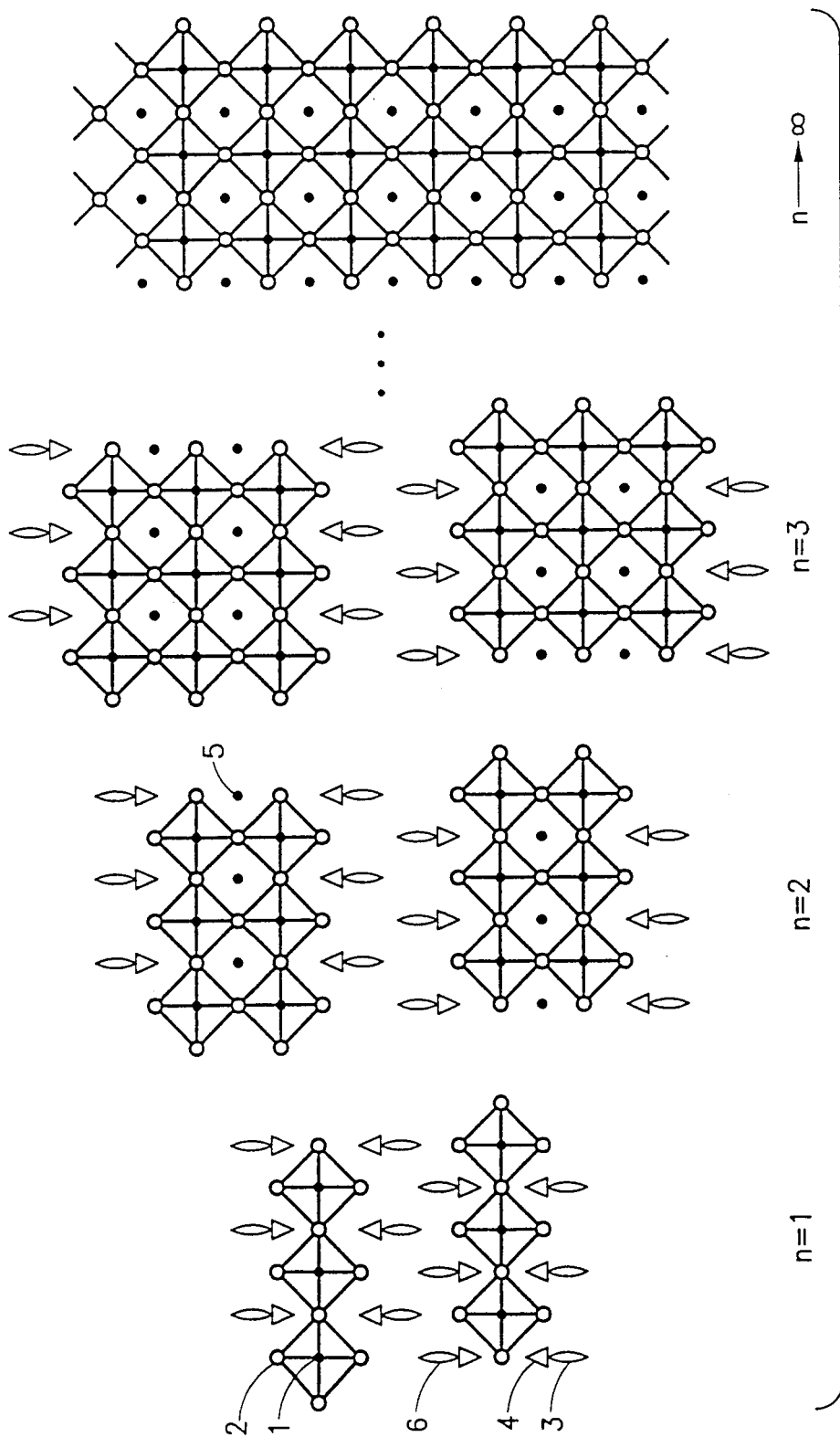


图 2

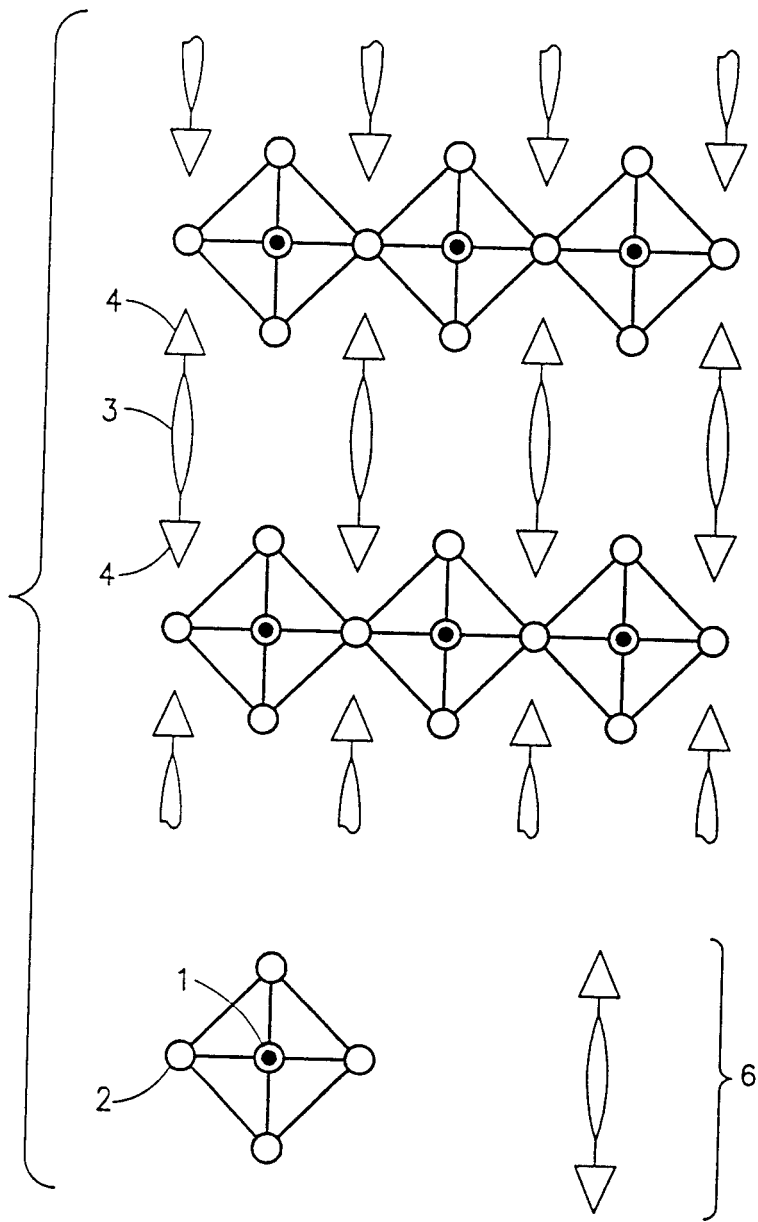


图 3

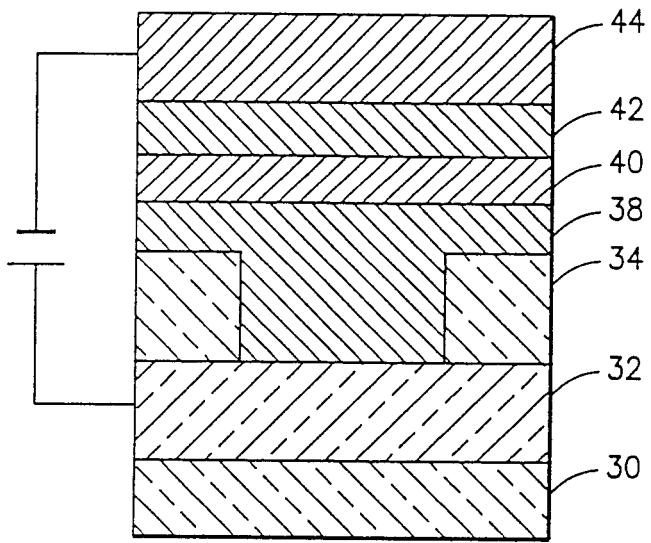


图 4a

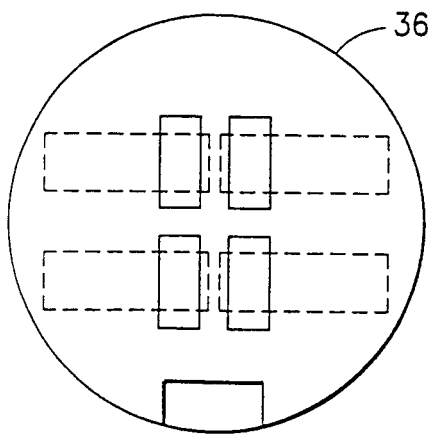


图 4b

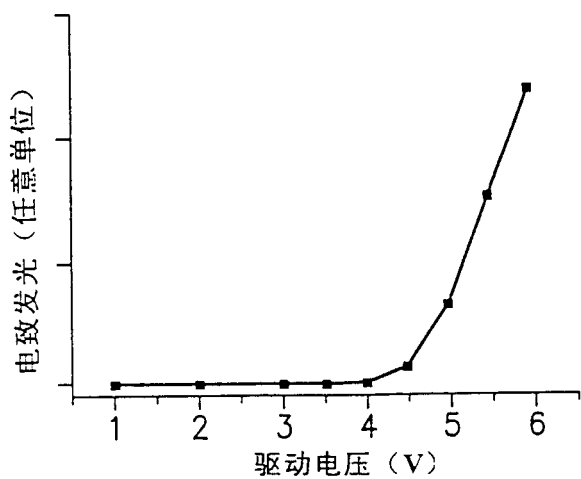


图 5a

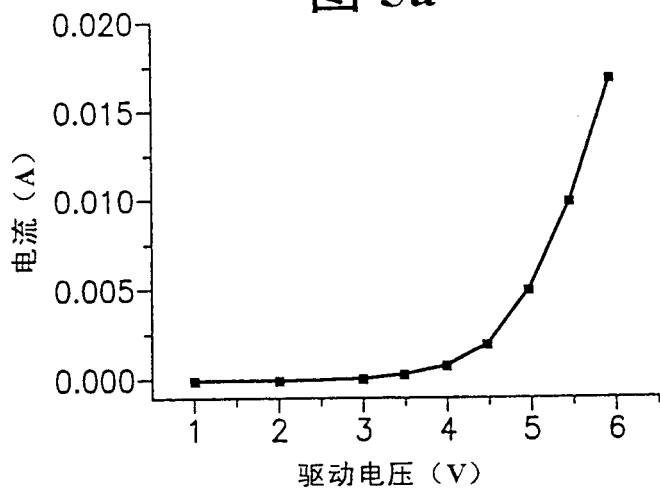


图 5b

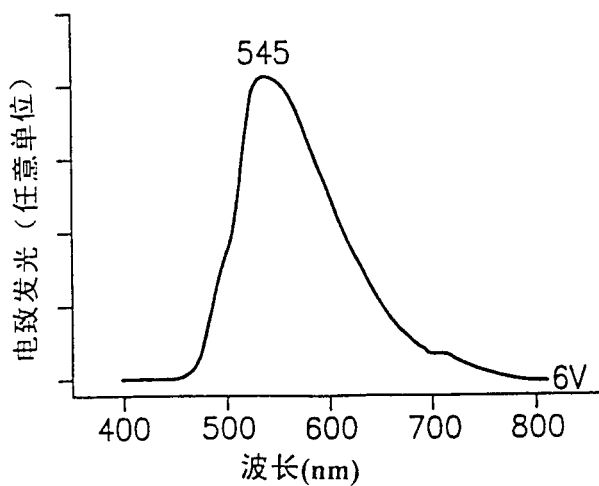


图 5c

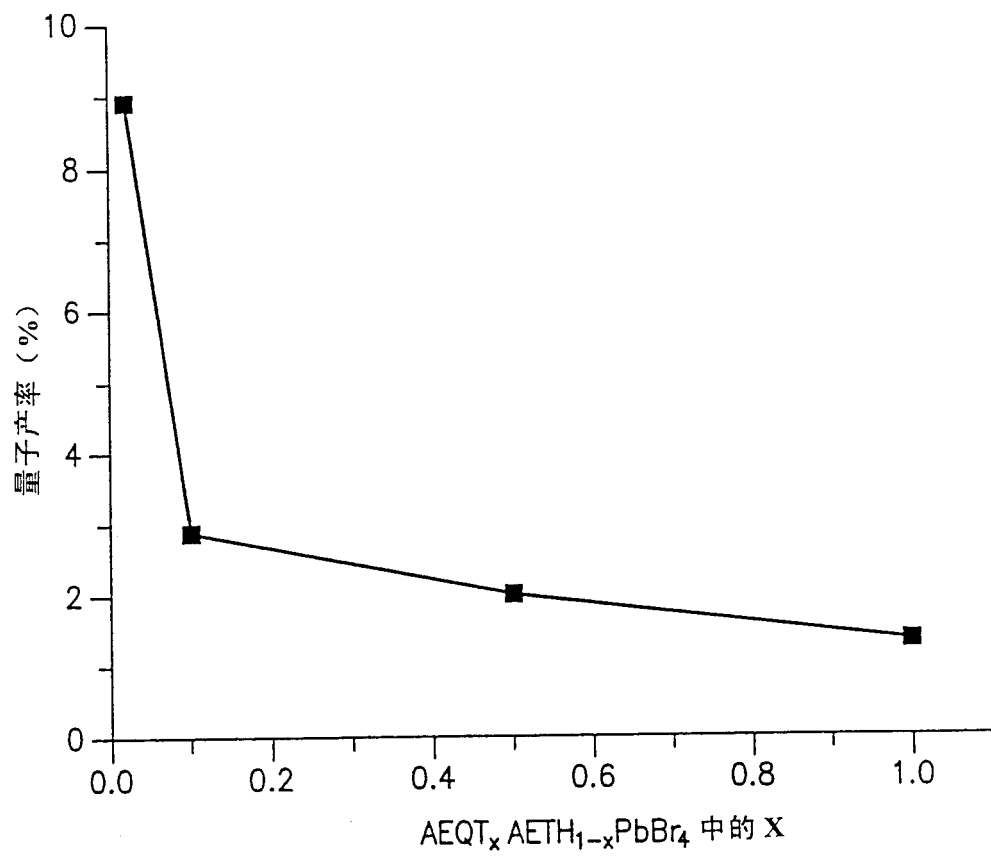


图 6

专利名称(译)	含染料的有机 - 无机杂化物材料作为发射层的电致发光器件		
公开(公告)号	CN1156920C	公开(公告)日	2004-07-07
申请号	CN00120411.4	申请日	2000-07-07
[标]申请(专利权)人(译)	国际商业机器公司		
申请(专利权)人(译)	国际商业机器公司		
当前申请(专利权)人(译)	国际商业机器公司		
[标]发明人	K昌德罗迪斯 DB米特兹		
发明人	K· 昌德罗迪斯 D· B· 米特兹		
IPC分类号	H05B33/14 C07F5/00 C09K11/06 H01L31/12 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50 H01L33/00 C09K11/08		
CPC分类号	B82Y10/00 H01L51/5012 H01L51/0077 Y10S428/917 H01L51/0595 B82Y30/00		
优先权	09/349345 1999-07-08 US		
其他公开文献	CN1280394A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及包括阳极，阴极和发射层的电致发光器件。发射层包括自我组合型有机-无机杂化物材料，该材料含有有机组分和无机组分。有机组分包括在可见光范围内发荧光的染料。还有，光学惰性组分可替换一部分的有机染料组分以增加荧光。

